

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
Date of Application:

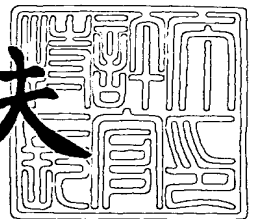
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 7 3 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 7 3 7 6]

出 願 人 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 5 0 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 LCA1030072
【提出日】 平成15年 8月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 柳田 勝功
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 中西 直哉
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 船橋 淳浩
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 能間 俊之
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
 【代表者】 桑野 幸徳
【代理人】
 【識別番号】 100087572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松川 克明
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-284741
 【出願日】 平成14年 9月30日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009656
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9401514

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

正極と、負極活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとが含有されてなり、この炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルが、負極容量 1 mA h 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g の範囲で含有されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した非水電解質二次電池において、負極活物質に用いる上記の炭素材料が黒鉛系炭素材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極における負極活物質の量が $1.0 \sim 12 \text{ mg/cm}^2$ の範囲であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れか 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルがビニレンカーボネートであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 5】

請求項 1～4 の何れか 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極における正極活物質に、スピネル構造を有する組成式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y1} \text{Ml}_{y2} \text{O}_{4+z}$ (式中、M1 は Al, Co, Ni, Mg, Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y1 \leq 1.0$, $0 \leq y2 \leq 0.5$, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ の条件を満たす。) で表されるリチウム・マンガン系複合酸化物と、組成式 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c \text{Mnd} \text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a \leq 1.2$, $b + c + d = 1$ の条件を満たす。) で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを組み合わせ用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 非水電解質二次電池****【技術分野】****【0 0 0 1】**

この発明は、正極と、負極活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、上記のように負極活物質に炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、サイクル寿命を向上させると共に、高率での出力特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池として、非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0 0 0 3】

そして、このような非水電解質二次電池においては、その負極における負極活物質として、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な黒鉛やコークス等の炭素材料が広く利用されており、特に、結晶性の高い黒鉛系炭素材料を用いた場合には、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができるため、このような黒鉛系炭素材料が多く利用されるようになった。

【0 0 0 4】

また、このように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、サイクル寿命を向上させるため、非水電解液中にビニレンカーボネート誘導体を含有させたものを用いることが提案されている（例えば、特許文献1。）。

【0 0 0 5】

ここで、このように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、ビニレンカーボネート誘導体を含有させた非水電解液を用いると、初回の充電時において、上記のビニレンカーボネート誘導体が還元され、これにより負極活物質の表面に被膜が形成され、充放電時において非水電解液が分解する副反応等がこの被膜によって抑制され、これにより非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上すると考えられている。

【0 0 0 6】

しかし、上記のように負極活物質の表面に被膜を形成した場合、この被膜によって大電流で放電させた場合における出力特性が低下し、特に高出力用の中型・大型の非水電解質二次電池において、大電流で出力特性が大きく低下するという問題があった。

【特許文献1】 特開平8-45545号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 7】**

この発明は、正極と、負極活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0 0 0 8】

すなわち、この発明においては、上記のように負極活物質に炭素材料を用いた場合において、非水電解液にビニレンカーボネート等の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを添加させ、負極活物質の表面に形成される被膜によって非水電解質二次電池におけるサイクル寿命を向上させた場合においても、この被膜によって大電流での出力特性が低下するのを防止し、サイクル寿命に優れると共に高率での出力特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0 0 0 9】**

この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結

合を有する環状炭酸エステルとを含有させると共に、この炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを、負極容量 1 mA h 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g の範囲で含有させるようにしたのである。

【0010】

そして、この発明における非水電解質二次電池のように、非水電解液中に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを含有させると、初回の充電時において、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルが還元されて、炭素材料を用いた負極活物質の表面に被膜が形成され、充放電時において非水電解液が分解する副反応等がこの被膜によって抑制され、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上する。

【0011】

また、非水電解液中に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させるにあたり、この発明における非水電解質二次電池のように、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの添加量を、負極容量 1 mA h 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g の範囲にすると、負極活物質である炭素材料に適当な厚みの被膜が形成されるようになり、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上すると共に、大電流での出力特性が低下するの防止される。すなわち、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの添加量が、負極容量 1 mA h 当たり 1.0×10^{-8} g 未満になると、炭素材料に十分な被膜が形成されなくなって、充放電時に非水電解液が分解するのを十分に抑制することが困難になり、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が低下する一方、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの添加量が、負極容量 1 mA h 当たり 13.0×10^{-5} g を越えると、炭素材料に形成される被膜が厚くなり過ぎて、大電流での出力特性が低下するようになる。

【0012】

また、この発明における非水電解質二次電池において、高出力の非水電解質二次電池を得るためには、上記の負極における負極活物質の量を $1.0 \sim 12 \text{ mg/cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。これは、負極活物質の量が 1.0 mg/cm^2 未満であると、十分な電池容量が得られなくなる一方、負極活物質の量が 12 mg/cm^2 を越えると、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルによって負極活物質に形成される被膜が不十分なものとなり、充放電時に非水電解液が分解するのを十分に抑制することが困難になり、大電流での出力サイクル特性が低下するようになるためである。

【0013】

そして、この発明の非水電解質二次電池において、負極活物質に用いる炭素材料としては、非水電解質二次電池における放電特性を向上させるため、黒鉛系炭素材料を用いることが好ましく、特に、X線回折により求められる(002)面の面間隔 d_{002} が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ の範囲で、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ (Lc) が 30 nm 以上のものを用いることが好ましい。なお、この黒鉛系炭素材料は、その表面が非晶質な炭素材料で被覆されていてもよい。

【0014】

また、上記の黒鉛系炭素材料として、X線回折による(002)面のピーク強度 I_{002} と(110)面のピーク強度 I_{110} の比 (I_{110}/I_{002}) が $5 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$ の範囲にあるものを用いると、非水電解質二次電池における放電特性がさらに向上されるようになる。

【0015】

さらに、上記の黒鉛系炭素材料としては、ラマン分光法により求められる R 値 (I_D/I_G) が、 $0.15 \sim 0.7$ の範囲にあるものを用いることが好ましい。

【0016】

ここで、上記の R 値 (I_D/I_G) は、レーザーラマンスペクトル測定による 1580 cm^{-1} のピーク強度 (I_G) に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度 (I_D) の比であり、 1580 cm^{-1} のピークは黒鉛構造に近い六方対称性を持った積層に起因して得られるのに対して、 1360 cm^{-1} のピークは非晶質構造に起因したピークであり、この R 値 (I_D/I_G) の値が大きくなる程、上記の黒鉛系炭素材料の表面における非晶質部分の割合

が大きくなる。そして、この黒鉛系炭素材料の表面における結晶性が低いと、非水電解液に含有される炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルにより、リチウムイオンの透過性に優れた均一で安定な緻密な被膜が形成されるようになり、上記のR値 (I_D/I_G) が0.15以上であると、優れた低温特性が得られるようになる。一方、上記のR値 (I_D/I_G) が0.70より大きくなると、黒鉛系炭素材料の表面が非常に非晶質な状態になって、充放電効率が低下する等の問題が生じる。

【0017】

また、この発明における非水電解質二次電池において、非水電解液中に含有させる炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-プロピルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等を用いることができ、黒鉛系炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた均一で安定な被膜を形成するためには、環内に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステル、特にビニレンカーボネートを用いることが好ましい。

【0018】

また、非水電解液中に含有させる上記の飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を用いることができ、これらを2種以上混合させて用いることもでき、特に、エチレンカーボネートや、プロピレンカーボネートや、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を使用することが好ましい。

【0019】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記の非水電解液の粘度を低くして、常温又は低温での放電特性を向上させるため、上記の非水電解液に、鎖状炭酸エステルを含有させることが好ましく、このような鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等を1種又は2種以上混合させて用いることができる。

【0020】

さらに、上記の非水電解液には、非水電解質二次電池において通常使用されている他の非水系溶媒を加えることもでき、このような非水系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類を使用することができる。

【0021】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の非水電解液に含有させる電解質としては、従来より一般に使用されている公知の電解質を用いることができ、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(C_lF_{2l+1}SO_2)$ ($C_mF_{2m+1}SO_2$) (但し、 l , m は1以上の整数である。)、 $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$ (但し、 p , q , r は1以上の整数である。)等を1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。なお、このような電解質を用いた非水電解液を得るにあたっては、非水電解液中における電解質の濃度が0.1~1.5mol/lの範囲、好ましくは0.5~1.5mol/lの範囲になるようにする。

【0022】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の正極における正極活物質としては、例えば、リチウム・コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム・ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウム・マンガン酸化物 ($LiMn_2O_4$) 等のリチウム含有

遷移金属酸化物を用いることができる。

【0023】

また、上記の正極活物質として、スピネル構造を有する組成式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y1} \text{M}_{1y2} \text{O}_{4+z}$ (式中、M1はAl, Co, Ni, Mg, Feからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y1 \leq 1.0$, $0 \leq y2 \leq 0.5$, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ の条件を満たす。)で表されるリチウム・マンガン系複合酸化物と、組成式 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c \text{Mn}_d \text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a \leq 1.2$, $b+c+d=1$ の条件を満たす。)で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを組み合わせて用いた非水電解質二次電池においては、さらに出力特性及びサイクル寿命が向上される。これは、上記のように炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの添加量を、負極容量1mAh当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ の範囲にすると、負極活物質である炭素材料に適当な厚みの被膜が形成されるようになり、この被膜によって上記の正極から溶出したMnが負極に析出するのを抑制されるようになるためであると考えられる。なお、上記のリチウム・マンガン系複合酸化物とリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを20:80~80:20の重量比で混合させると、出力特性がさらに向上する。

【発明の効果】

【0024】

以上のように、この発明においては、負極活物質に炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、非水電解液中、飽和環状炭酸エステルと共に、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを含有させるようにしたため、この炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルにより、初回の充電時に上記の負極活物質の表面に被膜が形成され、この被膜により非水電解液が分解する副反応等が抑制されて、サイクル寿命が向上するようになった。

【0025】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、非水電解液中に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを含有させるにあたり、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの量を、負極容量1mAh当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ の範囲にしたため、負極活物質である炭素材料に適当な厚みの被膜が形成されるようになり、サイクル寿命に優れると共に、大電流での出力特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようになった。

【実施例】

【0026】

以下、この発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池においては、サイクル寿命が優れると共に、高率放電時における放電特性も向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0027】

(実施例1)

この実施例においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すような円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0028】

[正極の作製]

正極を作製するにあたっては、正極活物質として、スピネル構造を有する組成式 $\text{Li}_{1.125} \text{Mn}_{1.875} \text{O}_4$ で表されるリチウム・マンガン系複合酸化物粉末と、組成式 $\text{LiNi}_{0.4} \text{Co}_{0.3} \text{Mn}_{0.3} \text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを4:6の重量比で混合させたものを用いた。

【0029】

そして、この正極活物質と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを90:5:5の重量比で混合させた正極合剤に、N-メチル-2-ピロリドン液を加えてスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両

面に塗布し、これを真空乾燥させた後、圧延させて正極を作製した。なお、この正極における正極活物質の量は $12 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になっていた。

【0030】

〔負極の作製〕

負極を作製するにあたっては、負極活物質として、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末 ($d_{002} = 0.3356 \text{ nm}$, $L_c > 100 \text{ nm}$, $I_{110} / I_{002} = 11 \times 10^{-3}$, $R(I_D / I_G) = 0.16$) を用い、この負極活物質と、スチレン-ブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースとを $98:1:1$ の重量比で混合させた負極合剤に、水を加えてスラリーを調製し、このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、これを真空乾燥させた後、圧延させて負極を作製した。なお、この負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量は $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になっていた。

【0031】

〔非水電解質の作製〕

非水電解液を作製するにあたっては、飽和環状炭酸エステルのエチレンカーボネートと、鎖状炭酸エステルのジエチルカーボネートと、鎖状炭酸エステルのジメチルカーボネートとを $35:50:15$ の体積比で混合させた混合溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{l}$ の割合で溶解させた後、これに炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルのビニレンカーボネートを添加させるようにし、このビニレンカーボネートの量が上記の負極の容量 1 mAh 当たり $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるように添加して、非水電解液を作製した。

【0032】

〔電池の作製〕

電池を作製するにあたっては、図2に示すように、上記のように作製した正極1と負極2とを幅方向にずらせるようにして、この正極1と負極2との間にポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータ3を挟み、これらを渦巻き状に巻き取って電極体10を作製した。なお、この電極体10においては、その軸方向の一方の端部において、上記の正極1における正極集電体1aの端縁がセパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出すると共に、他方の端部においては、上記の負極2における負極集電体2aの端縁がセパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出するようにした。

【0033】

そして、図3に示すように、上記の電極体10において、セパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出した正極集電体1aと負極集電体2aとにそれぞれ集電板11を溶接させた後、この集電板11のリード部12を蓋体20に設けられている電極端子機構21に接続させて、上記の電極体10を筒体30の内部に収容させた後、この筒体30の開口部に上記の蓋体20を溶接させて固定した。

【0034】

次いで、上記の蓋体20に設けられた注液口22から上記の非水電解液を注入した後、この注液口22にガス放出弁23を取り付け、図1に示すような直径 40 mm 、高さ 90 mm になった円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0035】

(実施例2)

実施例2においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量を、上記の負極の容量 1 mAh 当たり $12.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2の非水電解質二次電池を作製した。

【0036】

(比較例1)

比較例1においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、非水電解液にビニレンカーボネートを添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1の非水電解質二次電池を作製した。

【0037】

(比較例2)

比較例2においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量、上記の負極の容量1mA h当たり 14.9×10^{-5} gになるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2の非水電解質二次電池を作製した。

【0038】

(比較例3)

比較例3においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量、上記の負極の容量1mA h当たり 22.4×10^{-5} gになるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例3の非水電解質二次電池を作製した。

【0039】

次に、上記のようにして作製した実施例1, 2及び比較例1～3の各非水電解質二次電池について、それぞれ6.5Aの定電流で4.2Vまで充電させ、さらに4.2Vの定電圧に保持させて充電を行い、合計2.5時間の充電を行った後、2.15Aの定電流で3.0Vまで放電させて、各非水電解質二次電池における電池容量Qを測定した。

【0040】

そして、上記の各非水電解質二次電池について、上記のように6.5Aの定電流で4.2Vまで充電させ、さらに4.2Vの定電圧に保持させて充電を行い、合計2.5時間の充電を行った後、2.15Aの定電流で上記の電池容量Qの半分になるまで放電させて、放電深度(DOD)が50%になった実施例1, 2及び比較例1～3の各非水電解質二次電池をそれぞれ3つ用意し、放電電流8.5A, 21.5A, 34.5Aでそれぞれ10秒間放電を行って、それぞれの電池電圧を測定した。

【0041】

そして、上記の放電電流Iと測定した電池電圧Vとの結果に基づいて、上記の実施例1, 2及び比較例1～3の各非水電解質二次電池におけるI-V特性を調べ、得られた直線の傾きから各非水電解質二次電池における抵抗値Rを求めると共に、下記の式によって各非水電解質二次電池における V_0 を算出し、その結果を下記の表1に示した。

$$V = V_0 - RI$$

また、上記のように求めた実施例1, 2及び比較例1～3の各非水電解質二次電池におけるR及び V_0 の値から、各非水電解質二次電池を3Vで放電させた場合における出力電流 I_{3V} を下記の式により求め、その結果を下記の表1及び図2に示した。

$$I_{3V} = (V_0 - 3) / R$$

【0042】

【表 1】

	ビニレンカーボートの 添加量 (g/mAh)	R (Ω)	V _o (V)	I _{3v} (A)
実施例 1	7.5×10^{-5}	0.0068	3.824	121
実施例 2	12.5×10^{-5}	0.0070	3.823	117
比較例 1	0	0.0066	3.824	125
比較例 2	14.9×10^{-5}	0.0077	3.823	107
比較例 3	22.4×10^{-5}	0.0104	3.822	79

【0043】

この結果から明らかなように、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量を負極容量 1mAh 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g の範囲にした実施例 1, 2 の各非水電解質二次電池は、ビニレンカーボネートの量が負極容量 1mAh 当たり 13.0×10^{-5} g を越えた比較例 2, 3 の非水電解質二次電池に比べて、3V で放電させた場合における出力電流 I_{3v} が大きくなっており、高率での出力特性が向上していた。

【0044】

また、上記の実施例 1 及び比較例 1 の非水電解質二次電池について、上記のように 6.5A の定電流で 4.2V まで充電させ、さらに 4.2V の定電圧に保持させて充電を行い、合計 2.5 時間の充電を行った後、2.15A の定電流で 3.0V まで放電させて、サイクル前の電池容量 Q_o を測定した。

【0045】

次に、上記の実施例 1 及び比較例 1 の非水電解質二次電池を、6.5A の定電流で充電深度 (SOC) が 20% になるまで充電させた後、45℃ の恒温槽内において、上記の各非水電解質二次電池を、50W の定電力で 1 秒間充電させて、1 秒間休止させた後、30W の定電力で 1 秒間放電させて、1 秒間休止させる操作を、上記の各非水電解質二次電池の充電深度 (SOC) が 80% になるまで繰り返して行い、各非水電解質二次電池の充電深度 (SOC) が 80% になった後は、30W の定電力で 1 秒間充電させて、1 秒間休止させた後、50W の定電力で 1 秒間放電させて、1 秒間休止させる操作を、上記の各非水電解質二次電池の充電深度 (SOC) が 20% になるまで繰り返して行った。

【0046】

そして、各非水電解質二次電池を、上記のように充電深度 (SOC) が 20% と 80% との間になるようにして、上記のような操作を 3000 時間繰り返して行った後、各非水電解質二次電池を恒温槽内から取り出し、2.15A の定電流で 3.0V まで放電させた後、各非水電解質二次電池を 6.5A の定電流で 4.2V まで充電させ、さらに 4.2V の定電圧に保持させて充電を行い、合計 2.5 時間の充電を行った後、2.15A の定電流で 3.0V まで放電させて、サイクル後の電池容量 Q_a を測定し、下記の式によりサイクル後の容量維持率 (%) を求め、その結果を下記の表 2 に示した。

容量維持率 (%) = $(Q_a / Q_o) \times 100$

【0047】

【表 2】

	ビニレンカーボネートの添加量 (g / mA h)	容量維持率 (%)
実施例 1	7.5×10^{-5}	85
比較例 1	0	75

【0048】

この結果、非水電解液にビニレンカーボネートを添加させていない比較例 1 の非水電解質二次電池は、先の実験での出力電流 I_{3v} の値が大きくなっていたが、サイクル後における容量維持率が、上記の実施例 1 の非水電解質二次電池に比べて大きく低下し、サイクル寿命が悪くなっていた。

【0049】

(実施例 3)

実施例 3 においては、上記の実施例 1 における負極の作製において、負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量を $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ に、正極における正極活物質の量を $24 \text{ mg} / \text{cm}^2$ にし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様に、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量が上記の負極の容量 1 mA h 当たり $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるようにして、実施例 3 の非水電解質二次電池を作製した。

【0050】

(実施例 4)

実施例 4 においては、上記の実施例 1 における負極の作製において、負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量を $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ に、正極における正極活物質の量を $36 \text{ mg} / \text{cm}^2$ にし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様に、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量が上記の負極の容量 1 mA h 当たり $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるようにして、実施例 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【0051】

(比較例 4)

比較例 4 においては、上記の実施例 4 の場合と同様に、負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量を $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ に、正極における正極活物質の量を $36 \text{ mg} / \text{cm}^2$ にすると共に、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量が、前記の比較例 2 の場合と同様に、上記の負極の容量 1 mA h 当たり $14.9 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【0052】

(比較例 5)

比較例 5 においては、上記の実施例 4 の場合と同様に、負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量を $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ に、正極における正極活物質の量を $36 \text{ mg} / \text{cm}^2$ にすると共に、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量が、前記の比較例 3 の場合と同様に、上記の負極の容量 1 mA h 当たり $22.4 \times 10^{-5} \text{ g}$ になるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 5 の非水電解質二次電池を作製した。

【0053】

そして、このように作製した実施例 3, 4 及び比較例 4, 5 の各非水電解質二次電池に

についても、上記の実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 の各非水電解質二次電池の場合と同様に、各非水電解質二次電池を 3 V で放電させた場合における出力電流 I_{3V} を求め、上記の実施例 1 の非水電解質二次電池の結果と合わせて、下記の表 3 に示した。

【0054】

【表 3】

	負極活物質の量 (mg/cm^2)	ビニレンカーボネートの 添加量 (g/mAh)	I_{3V} (A)
実施例 1	5	7.5×10^{-5}	121
実施例 3	10	7.5×10^{-5}	96
実施例 4	15	7.5×10^{-5}	64
比較例 4	15	14.9×10^{-5}	60
比較例 5	15	22.4×10^{-5}	55

【0055】

この結果、負極における負極活物質の天然黒鉛粉末の量が $1.0 \sim 12 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲になった実施例 1, 3 の非水電解質二次電池は、負極活物質の天然黒鉛粉末の量が $12 \text{ mg}/\text{cm}^2$ を越える $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になった実施例 4 の非水電解質二次電池に比べて、3 V で放電させた場合における出力電流 I_{3V} が大きくなっており、高率での出力特性が向上していた。

【0056】

なお、負極活物質の天然黒鉛粉末の量が $12 \text{ mg}/\text{cm}^2$ を越える $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になった実施例 4 及び比較例 4, 5 の各非水電解質二次電池を比較した場合、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの量を、負極容量 1 mAh 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ の範囲になるようにした実施例 4 の非水電解質二次電池は、ビニレンカーボネートの量が負極容量 1 mAh 当たり $13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ を越えた比較例 4, 5 の非水電解質二次電池に比べて、3 V で放電させた場合における出力電流 I_{3V} が大きくなっており、高率での出力特性が向上していた。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の概略斜視図である。

【図 2】この発明の実施例及び比較例において、電極体を作製する状態を示した概略説明図である。

【図 3】この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【図 4】この発明の実施例及び比較例の各非水電解質二次電池において、負極容量 1 mAh 当たりのビニレンカーボネートの添加量と、出力電流 I_{3V} との関係を示した図である。

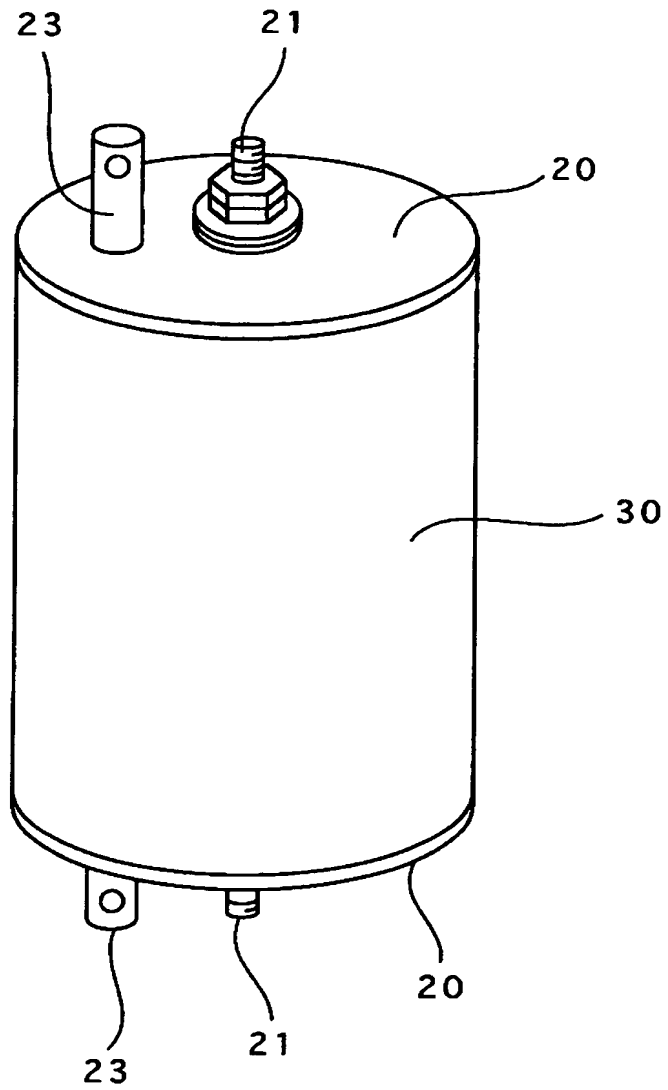
【符号の説明】

【 0 0 5 8 】

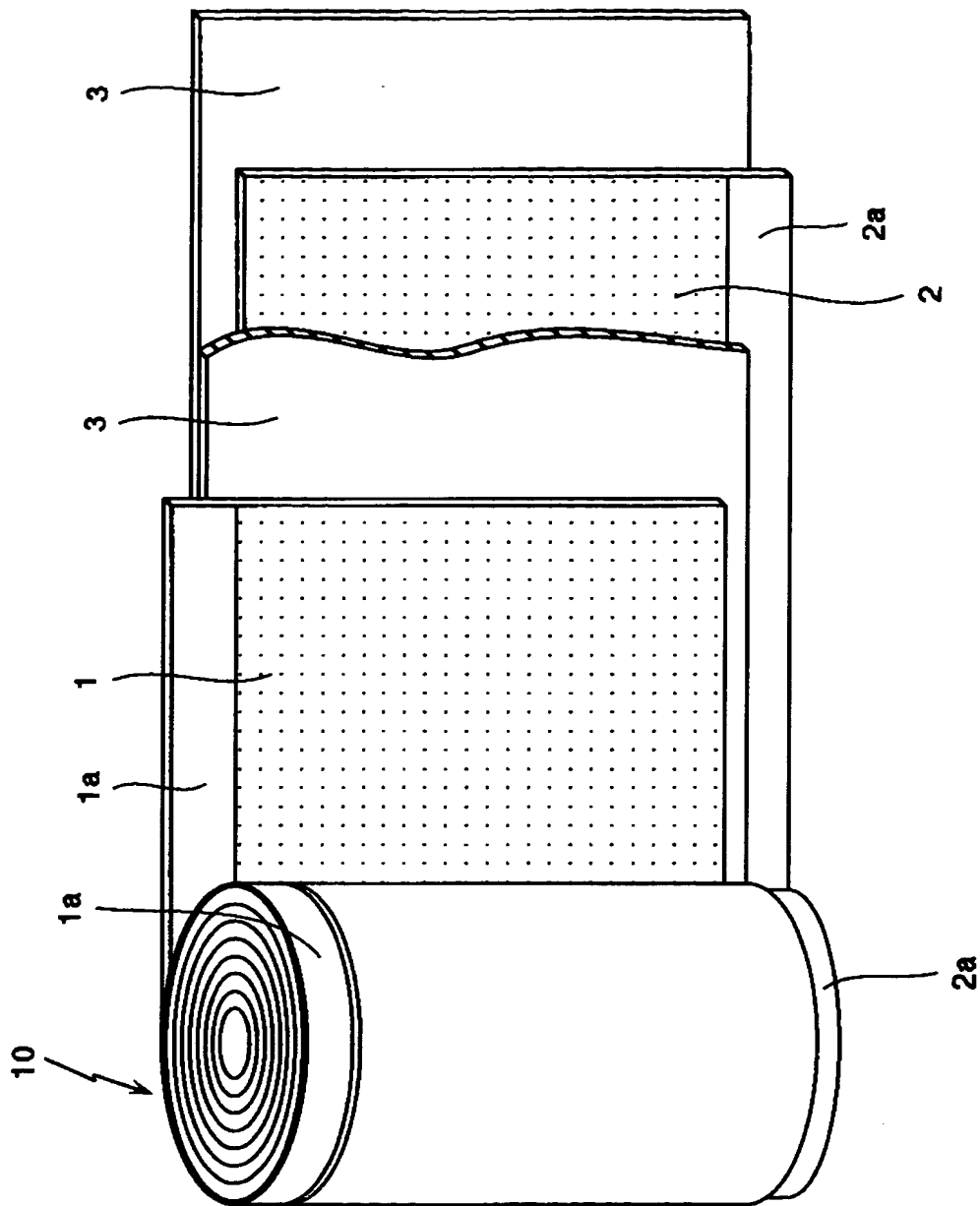
1 正極

2 負極

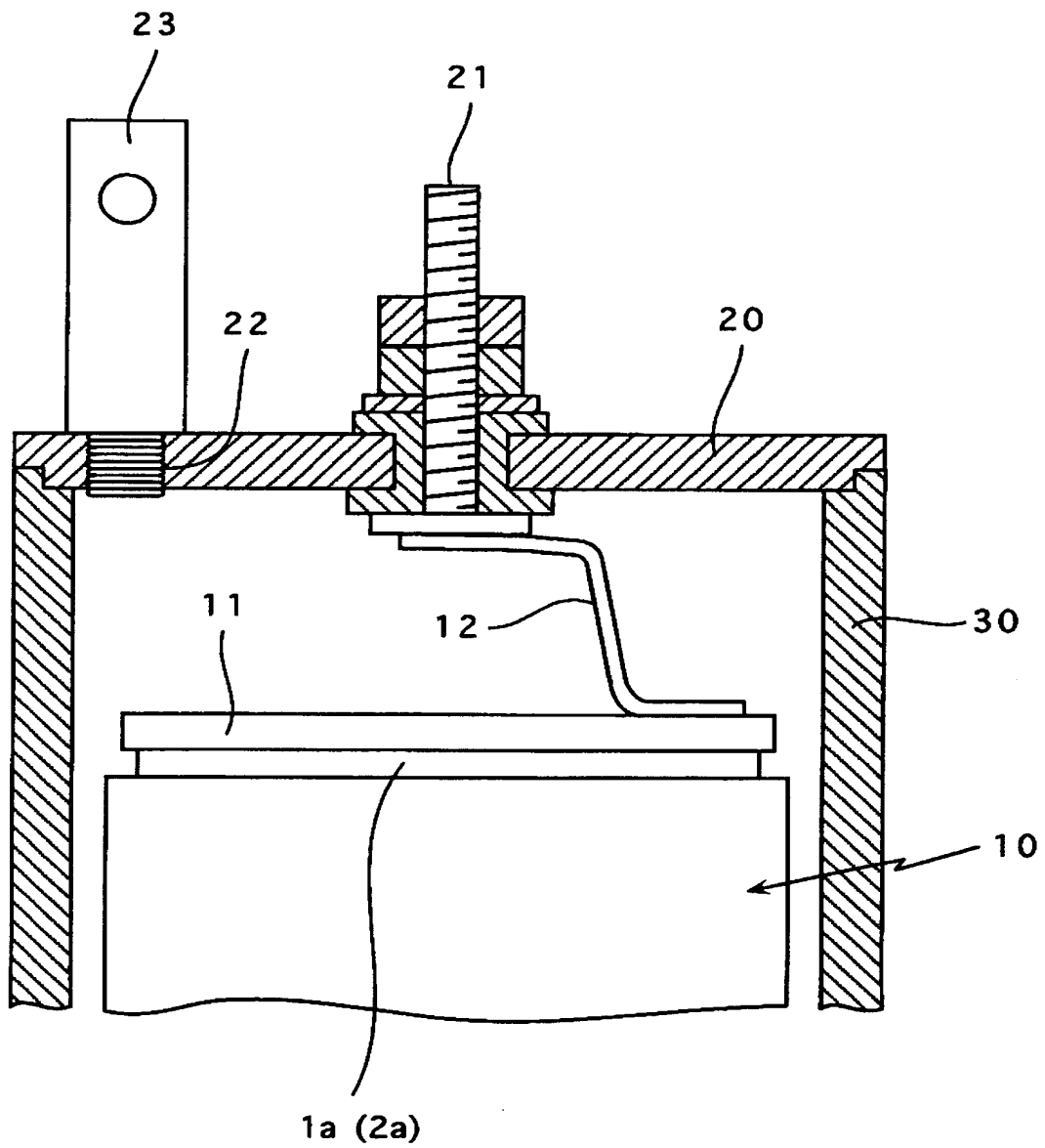
【書類名】図面
【図 1】



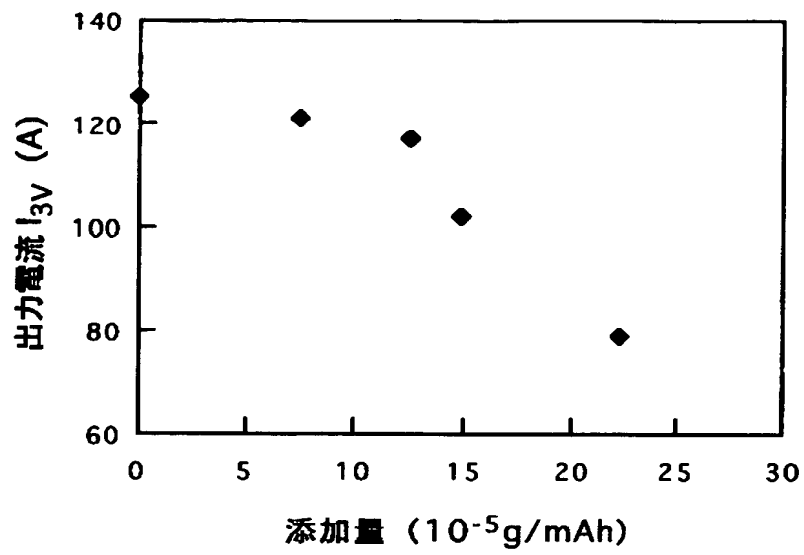
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極活物質に炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、サイクル寿命に優れると共に、高率での出力特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 と、負極活物質に炭素材料を用いた負極 2 と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させると共に、この炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを、負極容量 1 m A h 当たり $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g の範囲で含有させるようにした。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 2 9 7 3 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 8 8 9]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地 |
| 氏 名 | 三洋電機株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 |
| 氏 名 | 三洋電機株式会社 |